

PROCEDE DE LUTTE CONTRE LA CORROSION PAR LES ACIDES NAPHTHENIQUES DANS LES RAFFINERIES

La présente invention concerne le domaine du traitement des pétroles bruts acides
5 dans les raffineries. Elle a plus spécialement pour objet un procédé de lutte contre la corrosion
des unités de raffinage qui traitent des bruts acides, comprenant la mise en œuvre de
composés soufrés spécifiques.

Les raffineries de pétrole peuvent être confrontées à un problème grave de corrosion
lorsque qu'elles sont amenées à traiter certains bruts dits acides. Ces bruts acides contiennent
10 pour l'essentiel des acides naphthéniques qui sont à l'origine de ce phénomène de corrosion
très particulier, puisqu'il se produit dans un milieu liquide non-conducteur de courant
électrique. Ces acides naphthéniques correspondent à des hydrocarbures cycliques saturés
porteurs d'un ou plusieurs groupes carboxyliques. L'acidité d'un brut pétrolier est décrite par
une mesure normalisée selon la norme ASTM D 664-01. Elle est exprimée en mg de potasse
15 nécessaire pour neutraliser 1 g de pétrole et est appelée TAN (Total Acid Number). Il est
connu dans ce domaine technique qu'un pétrole brut ayant un TAN supérieur à 0,2 est qualifié
d'acide, et peut conduire à des dommages dans les unités d'une raffinerie.

Cette réaction de corrosion dépend fortement des conditions locales telles que, par
exemple, la température et la nature métallique de la paroi dans l'unité concernée, la vitesse
20 spatiale de l'hydrocarbure, et la présence d'une interface gaz-liquide. Ainsi, même après
d'importants travaux sur le sujet, les raffineurs rencontrent de grandes difficultés pour prévoir
l'importance des réactions de corrosion et leur localisation.

L'une des solutions industrielles à ce problème de corrosion consiste à utiliser des
équipements en aciers inoxydables, soit des alliages de fer avec notamment du chrome et du
25 molybdène. Cependant, cette solution reste peu employée en raison de du coût
d'investissement élevé. Ce choix, de plus, doit de préférence s'envisager lors de la conception
de la raffinerie car les aciers inoxydables présentent des propriétés mécaniques inférieures à
celles des aciers au carbone qui sont normalement utilisés et nécessitent une infrastructure
adaptée.

30 L'existence de ces difficultés techniques pour traiter les bruts acides a ainsi pour
conséquence que ces bruts sont en général vendus aux raffineurs à un niveau de prix inférieur
à celui des bruts standards.

Une autre solution au problème du traitement d'un pétrole brut acide, utilisée par les raffineurs dans la pratique, consiste à le diluer par un autre brut pétrolier non acide, de façon à obtenir une acidité moyenne faible, par exemple inférieure au seuil de 0,2 de TAN. Dans ce cas, la concentration en acide naphthénique devient suffisamment faible pour générer des vitesses de corrosion acceptables. Cette solution reste cependant d'une portée limitée. En effet certains bruts acides présentent des TAN supérieurs à 2, ce qui plafonne leur utilisation à au plus 10% du volume total de bruts entrant dans la raffinerie. D'autre part, certains de ces mélanges de bruts avec brut acide conduisent parfois à l'effet inverse recherché, c'est-à-dire à une accélération des réactions de corrosion par les acides naphthéniques.

Une autre approche pour lutter contre ce problème de corrosion est l'introduction dans le pétrole brut acide à traiter d'additifs chimiques inhibant ou prévenant l'attaque de la paroi métallique de l'unité concernée. Cette voie est souvent très économique par comparaison à celle consistant à utiliser les aciers ou alliages spéciaux indiquée précédemment.

Des travaux de laboratoire, comme celui de Turnbull (Corrosion-November 1998 dans Corrosion, volume 54, N°11, page 922) ont envisagé d'ajouter des petites quantités (de l'ordre de 0,1 %) d'hydrogène sulfuré dans le pétrole brut, pour réduire la corrosion par les acides naphthéniques. Cette solution n'est, cependant, pas applicable en raffinerie car l'hydrogène sulfuré, gazeux à température ambiante, est très toxique ce qui rend les conséquences d'une fuite extrêmement graves et en limite l'emploi. De plus, à plus haute température, l'hydrogène sulfuré devient lui-même très corrosif et conduira, dans d'autres parties de la raffinerie, à une aggravation de la corrosion généralisée.

Le brevet US 5182013 décrit pour résoudre ce même problème de corrosion l'utilisation d'autres composés soufrés, à savoir des polysulfures de radicaux alkyle de 6 à 30 atomes de carbone.

Plus récemment, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion à base de soufre et de phosphore a été également décrite.

Ainsi, le brevet EP 742277 décrit l'action inhibitrice d'une combinaison d'un phosphate de trialkyle et d'un polysulfure organique. Le brevet US 5552085 recommande l'emploi de composés thiophosphorés comme des organo thiophosphates ou thiophosphites. Le brevet AU 693975 divulgue comme inhibiteur un mélange de phosphate de trialkyle et d'esters phosphoriques de phénol sulfurisé neutralisé à la chaux.

Toutefois les organophosphorés sont d'une manipulation très délicate, en raison de leur haute toxicité. Ce sont de plus des poisons pour les catalyseurs d'hydrotraitements

installés pour purifier les coupes d'hydrocarbures issues des distillations atmosphériques et sous vide. Pour ces deux raisons au moins, leur utilisation dans le domaine du raffinage n'est pas souhaitable.

De manière surprenante, il a à présent été trouvé que la mise en œuvre d'un composé soufré spécifique, ayant à la fois une fonction carboxylique et une fonction mercaptan, permet d'inhiber la corrosion par les acides naphthéniques, d'une façon plus efficace que les polysulfures organiques, et sans qu'il soit nécessaire d'introduire en outre des inhibiteurs phosphorés.

L'invention a donc pour objet un procédé de lutte contre la corrosion par les acides naphthéniques des parois métalliques d'une unité de raffinage, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition au courant d'hydrocarbure à traiter par l'unité d'une quantité efficace d'un composé de formule :



dans laquelle :

- B représente un radical hydrocarboné saturé bivalent qui peut être soit acyclique, sous forme linéaire ou ramifiée, soit cyclique, et qui contient de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 ; et

- R représente un atome d'hydrogène, ou un métal alcalin ou alcalino-terreux, ou un groupe ammonium, ou un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ledit radical contenant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence 1 à 10, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

Selon une variante préférée, on utilise comme composé de formule (I) l'acide thioglycolique, de formule $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$, ou l'un de ses esters, de préférence un ester aliphatique.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, on utilise le thioglycolate de 2-ethyl hexyl, le thioglycolate d'isooctyle ou le thioglycolate de méthyle.

La quantité de composé de formule (I) à ajouter au courant d'hydrocarbure à traiter par l'unité de raffinage correspond généralement à une concentration (exprimée en poids équivalent de soufre) dudit composé par rapport au poids du courant d'hydrocarbure, pouvant aller de 10 à 5000 ppm, de préférence de 50 à 500 ppm. On pourra tout en restant dans ce domaine de concentration, fixer une teneur élevée au démarrage du procédé selon l'invention, puis réduire ensuite cette teneur à une dose de maintien.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement de traiter des courants d'hydrocarbures, notamment des pétroles bruts, dont le TAN est supérieur à 0,2, et de préférence supérieur à 2.

La température de mise en œuvre du procédé correspond à celle à laquelle se produisent les réactions de corrosion par les acides naphthéniques, et est généralement comprise entre 200 et 450°C, et plus particulièrement entre 250 et 350°C.

5 L'addition du composé de formule (I) dans le courant d'hydrocarbure peut être réalisée soit à l'entrée même de l'unité (simultanément au courant d'hydrocarbure à traiter), pour un traitement global de la corrosion, soit dans la partie de l'unité où a lieu la réaction de corrosion, pour un traitement localisé. Cette addition peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier, assurant un contrôle du débit d'injection et une bonne dispersion de l'additif dans l'hydrocarbure, par exemple au moyen d'une buse ou d'un mélangeur.

10 On entend par parois métalliques de l'unité de raffinage dont la corrosion peut être prévenue par le procédé selon l'invention, toutes les parois susceptibles d'être en contact avec le courant d'hydrocarbure acide à traiter. Il peut donc s'agir aussi bien de la paroi interne proprement dite d'unités telles que les tours de distillation atmosphérique et sous vide, que de la surface des éléments internes à celles-ci comme leurs plateaux ou garnissages, ou encore
15 des éléments périphériques à celles-ci, comme leurs lignes de soutirage et d'entrée, les pompes, fours de préchauffage, ou échangeurs de chaleur, dès lors que ces éléments sont portés à une température locale comprise entre 200 et 450°C.

Comme exemple non limitatif de courant d'hydrocarbure à traiter conformément au procédé selon l'invention, on peut citer le brut pétrolier, le résidu de distillation
20 atmosphérique, les coupes gazole issues des distillations atmosphérique et sous vide, ainsi que le distillat et le résidu sous vide issus de la distillation sous vide.

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention et ne sauraient être interprétés dans un but limitatif de sa portée.

25 Dans ces exemples, on met en œuvre un test de corrosion dont les conditions sont données ci-après.

Description du test de corrosion :

30 Ce test met en œuvre une poudre de fer simulant une surface métallique, et une huile minérale dans laquelle est dissous un mélange d'acides naphthéniques, simulant un courant de brut acide. Les caractéristiques de ces réactifs sont les suivantes :

- huile minérale blanche ayant pour densité 0,838
- poudre de particules de fer sphériques, ayant une granulométrie de -40+70 mesh (soit d'environ 212 à 425 µm)
- 35 - mélange d'acides naphthéniques ayant de 10 à 18 atomes de carbone, un point d'ébullition compris entre 270 et 324 °C et une masse molaire moyenne de 244 g/mol.

On introduit dans un réacteur en verre de 150 ml, équipé d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant à eau, et muni d'un système d'agitation et de mesure de la température :

- 70 ml (soit 58,8 g) de l'huile minérale,
- 2 g de la poudre de fer,
- 2,8 g du mélange d'acide naphthénique.

5

Le TAN initial du mélange réactionnel est égal à 10.

Ces réactifs sont maintenus en contact durant 2 heures à une température de 250°C, sous atmosphère d'azote sec pour éviter des réactions d'oxydation.

A la fin de l'essai, la concentration en fer dissous dans le milieu est déterminée par une méthode classique mettant en œuvre une minéralisation d'un échantillon, une reprise du résidu dans de l'eau acidifiée et le dosage par une torche à plasma.

10

Cette concentration en fer dissous (exprimée en ppm) est directement proportionnelle à la vitesse de la corrosion de la poudre de fer générée par le mélange d'acides naphthéniques présent dans l'huile minérale.

15

EXEMPLE 1 (Comparatif) : Essai de référence en l'absence d'inhibiteur

Le test précédent est mis en œuvre sans addition de composé de formule (I), avec 2 répétitions.

20

Les résultats sont indiqués dans le tableau (I) ci-dessous.

Tableau I

| | Concentration en fer dissous (ppm) |
|---------|---------------------------------------|
| essai 1 | 180 |
| essai 2 | 227 |
| Moyenne | 203,5 |

EXEMPLE 2 : Essais en présence de dérivés de l'acide thioglycolique

25

On répète l'exemple 1 en ajoutant à l'huile minérale des composés de formule (I) dérivés de l'acide thioglycolique, lors de la charge du réacteur. La teneur de ces dérivés est

calculée de façon à obtenir une concentration correspondante de 500 ppm massique en soufre dans l'huile minérale présente dans le réacteur.

On obtient les résultats rassemblés dans le tableau II suivant.

Dans ce tableau a été également indiqué le taux d'inhibition de la corrosion entraînée par le mélange d'acide naphthénique. Ce taux est exprimé en % et est défini par la formule :

$$\text{inhibition (\%)} = \left(1 - \frac{[\text{Fer}] \text{ avec inhibiteur}}{[\text{Fer}] \text{ sans inhibiteur}} \right) \times 100$$

dans laquelle [Fer] est la concentration en fer dissous mesurée avec ou sans inhibiteur, la concentration en fer sans inhibiteur étant égale à 203,5 ppm conformément à l'exemple 1.

10

Tableau II

| Composé de formule (I) | Concentration en fer dissous (ppm) | Taux d'inhibition (%) |
|---|------------------------------------|-----------------------|
| acide thioglycolique (HS-CH ₂ -COOH) | < 0,2 | > 99,9 |
| thioglycolate de méthyle | 45 | 78 |
| thioglycolate d'isooctyle | 9 | 96 |
| thioglycolate de 2-éthyl hexyle | 11 | 95 |

EXEMPLE 3 : Essai en présence de mercaptopropionate de méthyle de formule HS-CH₂-CH₂-COOMe

15

On répète l'exemple 2 en remplaçant les dérivés de l'acide thioglycolique par le mercaptopropionate de méthyle à une teneur correspondant également à 500 ppm de soufre dans le milieu.

On mesure à la fin de l'essai une concentration fer égale à 118 ppm, soit un taux d'inhibition de 42 %.

20

REVENDICATIONS

1. Procédé de lutte contre la corrosion par les acides naphthéniques des parois
5 métalliques d'une unité de raffinage, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition au courant d'hydrocarbure à traiter par l'unité d'une quantité efficace d'un composé de formule :



10 dans laquelle :

- B représente un radical hydrocarboné saturé bivalent qui peut être soit acyclique, sous forme linéaire ou ramifiée, soit cyclique, et qui contient de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 ; et
- 15 - R représente un atome d'hydrogène, ou un métal alcalin ou alcalino-terreux, ou un groupe ammonium, ou un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ledit radical contenant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence 1 à 10, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l' on utilise comme
20 composé de formule (I) l'acide thioglycolique ou l'un de ses esters, de préférence un ester aliphatique.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que on utilise le
25 thioglycolate de 2-ethyl hexyl, le thioglycolate d'isooctyle ou le thioglycolate de méthyle.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de
composé de formule (I) correspond à une concentration, exprimée en poids équivalent de
soufre par rapport au poids du courant d'hydrocarbure, allant de 10 à 5000 ppm, de préférence
de 50 à 500 ppm.

- 30 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le courant d'hydrocarbure à traiter a un TAN supérieur à 0,2, et de préférence supérieur à 2.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température comprise entre 200 et 450°C, et plus particulièrement entre 250 et 350°C.

- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le courant d'hydrocarbure à traiter est choisi parmi un brut pétrolier, un résidu de distillation atmosphérique, des coupes gazole issues des distillations atmosphérique et sous vide, ainsi que un distillat et un résidu sous vide issus de la distillation sous vide.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No
PC.2004/001608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10G9/16 C10G7/10 C10G75/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, API Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | WO 97/45503 A (PETROLITE CORP) 4 December 1997 (1997-12-04) claim 1; example 1 | 1 |
| A | US 5 853 619 A (WATSON JAMES D ET AL) 29 December 1998 (1998-12-29) claim 1; example 1 | 1,2 |
| A | FR 2 774 398 A (CECA SA) 6 August 1999 (1999-08-06) examples 1,2 | 1 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2004

Date of mailing of the international search report

21/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gilliquet, J-N

Best Available Copy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001608

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| WO 9745503 | A | 04-12-1997 | AT 232894 T DE 69719186 D1 DE 69719186 T2 EP 0909299 A1 ES 2192677 T3 WO 9745503 A1 US 5863415 A | 15-03-2003 27-03-2003 27-11-2003 21-04-1999 16-10-2003 04-12-1997 26-01-1999 |
| US 5853619 | A | 29-12-1998 | CA 2212479 A1 GB 2319530 A ,B NO 975073 A | 22-05-1998 27-05-1998 25-05-1998 |
| FR 2774398 | A | 06-08-1999 | FR 2774398 A1 AU 2167699 A WO 9939025 A1 | 06-08-1999 16-08-1999 05-08-1999 |

Not a
Valid
Copy

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der internationale No
PCT/FR2004/001608

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C1069/16 C1067/10 C10675/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, API Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | WO 97/45503 A (PETROLITE CORP) 4 décembre 1997 (1997-12-04) revendication 1; exemple 1 | 1 |
| A | US 5 853 619 A (WATSON JAMES D ET AL) 29 décembre 1998 (1998-12-29) revendication 1; exemple 1 | 1,2 |
| A | FR 2 774 398 A (CECA SA) 6 août 1999 (1999-08-06) exemples 1,2 | 1 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 décembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/12/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gilliquet, J-N

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der: internationale No
PCT/FR2004/001608

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 9745503 | A | 04-12-1997 | AT 232894 T | 15-03-2003 |
| | | | DE 69719186 D1 | 27-03-2003 |
| | | | DE 69719186 T2 | 27-11-2003 |
| | | | EP 0909299 A1 | 21-04-1999 |
| | | | ES 2192677 T3 | 16-10-2003 |
| | | | WO 9745503 A1 | 04-12-1997 |
| | | | US 5863415 A | 26-01-1999 |
| US 5853619 | A | 29-12-1998 | CA 2212479 A1 | 22-05-1998 |
| | | | GB 2319530 A ,B | 27-05-1998 |
| | | | NO 975073 A | 25-05-1998 |
| FR 2774398 | A | 06-08-1999 | FR 2774398 A1 | 06-08-1999 |
| | | | AU 2167699 A | 16-08-1999 |
| | | | WO 9939025 A1 | 05-08-1999 |

www.wipo.int